

SUBSTRAT, NOTAMMENT SUBSTRAT VERRIER, PORTANT UNE COUCHE A PROPRIÉTÉ PHOTOCATALYTIQUE REVÊTUE D'UNE COUCHE MINCE PROTECTRICE.

5

La présente invention concerne les substrats tels que les substrats en verre, en matériau vitrocéramique ou en matière plastique qui ont été munis d'un
10 revêtement à propriété photocatalytique pour leur conférer une fonction dite anti-salissures ou auto-nettoyante.

Une application importante de ces substrats concerne des vitrages, qui peuvent être d'applications très diverses, des vitrages utilitaires aux vitrages utilisés
15 dans l'électroménager, des vitrages pour véhicules aux vitrages pour bâtiments.

Elle s'applique aussi aux vitrages réfléchissants du type miroir (miroir pour habitations ou rétroviseur de véhicule) et aux vitrages opacifiés du type allège.

20 L'invention s'applique aussi, similairement, aux substrats non transparents, comme des substrats de céramique ou tout autre substrat pouvant notamment être utilisé comme matériau architectural (métal, carrelages...). Elle s'applique de préférence, quelle que soit la nature du
25 substrat, à des substrats sensiblement plans ou légèrement bombés.

Les revêtements photocatalytiques ont déjà été étudiés, notamment ceux à base d'oxyde de titane cristallisé sous forme anatase. Leur capacité à dégrader
30 les salissures d'origine organique ou les micro-organismes sous l'effet de rayonnement U.V. est très intéressante. Ils ont aussi souvent un caractère hydrophile, qui permet l'évacuation des salissures minérales par projection d'eau ou, pour les vitrages extérieurs, par la pluie.

Ce type de revêtement aux propriétés anti-salissures, bactéricides, algicides, a déjà été décrit, notamment dans le brevet WO 97/10186, qui en décrit plusieurs modes d'obtention.

5 Si elle n'est pas protégée, la couche à propriété photocatalytique subit, au cours du temps, une usure qui se manifeste par une perte de son activité, une perte des qualités optiques de la structure (apparition d'un flou, d'une coloration), voire même par une délamination de la
10 couche.

Si l'on diminue l'épaisseur de la couche à propriété photocatalytique, la coloration susceptible d'apparaître lors d'une altération partielle de cette dernière sera moins intense et la variation de couleur sera
15 moindre au cours du temps. Cependant, cette diminution de l'épaisseur sera au détriment de la performance de la couche.

Il est donc nécessaire d'assurer une protection mécanique et chimique de la couche, l'épaisseur de la
20 couche protectrice devant être fine afin que la couche à propriété photocatalytique conserve pleinement sa fonction.

On connaît par la demande de brevet européen EP-A-0 820 967 un élément anti-buée comprenant un substrat transparent, un film transparent d'un photocatalyseur formé
25 sur le substrat transparent, et un film d'oxyde minéral poreux transparent formé sur le film de photocatalyseur et ayant une surface présentant une propriété hydrophile.

On connaît également par le brevet japonais JP 2002 047 032 un procédé de fabrication d'un substrat revêtu
30 d'une membrane photocatalytique qui comprend les étapes consistant à étaler des nanoparticules de TiO_2 à structure cristalline anatase et de 5-10 nm à l'aide d'un pistolet de pulvérisation, à chauffer et à déposer par pulvérisation

cathodique une membrane de SiO_2 recouvrant les particules de TiO_2 .

Aucune de ces structures ne donne satisfaction, la première en raison de la nature poreuse du revêtement protecteur, lequel en raison de la présence de pores, n'assure pas une protection suffisante de la couche à propriété catalytique, et la seconde en raison d'un taux insuffisant de matière photocatalytique, laquelle ne forme pas une couche continue.

10 La présente invention apporte une solution à ce problème.

Elle a en effet d'abord pour objet une structure comprenant un substrat portant, sur au moins une partie de sa surface, une couche à propriété photocatalytique, anti-salissures, à base de dioxyde de titane (TiO_2), caractérisée par le fait que ladite couche à propriété photocatalytique est revêtue par une couche mince à teneur en silicium et en oxygène, à pouvoir couvrant, non poreuse, apte à assurer une protection mécanique et chimique de la
15 couche photocatalytique sous-jacente en maintenant l'activité photocatalytique de TiO_2 .

Les conditions de préparation de la couche à base de dioxyde de titane, telles que nature et pureté des produits de départ, solvant éventuel, traitement thermique
25 ... devront être adaptées de manière connue en vue de l'obtention de la propriété photocatalytique, anti-salissures.

De préférence, ladite couche mince à teneur en silicium et en oxygène est présente sous la forme d'un film continu. En particulier, ladite couche mince se présente
30 avantageusement sous la forme d'un film épousant les rugosités de surface de la couche à propriété photocatalytique sous-jacente.

La couche mince à teneur en silicium et en oxygène est notamment une couche d'au moins un composé du silicium et de l'oxygène choisi parmi SiO_2 , SiOC , SiON , SiO_x avec $x < 2$, et SiOCH , SiO_2 étant particulièrement
5 préféré.

Conformément à une variante intéressante de la structure selon la présente invention, la couche mince à teneur en silicium et en oxygène est une couche d'au moins un composé du silicium et de l'oxygène auquel est associé
10 au moins un composé choisi parmi Al_2O_3 et ZrO_2 , un tel composé apportant une inertie chimique et renforçant la résistance à l'hydrolyse. On peut souligner le rôle d' Al_2O_3 , célèbre oxyde inerte qui augmente la tenue chimique de l'ensemble.

15 Le rapport atomique (Al et/ou Zr)/Si n'est généralement pas supérieur à 1, le rapport Al/Si étant avantageusement compris entre 0,03 et 0,5, en particulier entre 0,05 et 0,1, et le rapport Zr/Si, entre 0,05 et 0,4.

La couche mince à teneur en silicium et en
20 oxygène peut avoir une épaisseur d'au plus 15 nm, notamment d'au plus 10 nm, en particulier d'au plus 8 nm, étant de préférence d'au plus 5 nm ou environ 5 nm, en particulier de 2 à 3 nm.

Ladite couche mince apporte un effet lubrifiant
25 et a un rôle mécanique. Elle améliore la tenue à la rayure et à l'abrasion.

Cette plus grande résistance mécanique et cette meilleure tenue chimique ne sont cependant pas obtenues au détriment d'une baisse d'activité photocatalytique. En
30 effet, alors que l'on pouvait s'attendre à ce que l'activité photocatalytique finalement obtenue de la couche à base de TiO_2 soit diminuée du fait du masquage de celle-ci par la sur-couche de SiO_2 , cette activité photocatalytique est conservée et même améliorée ; en
35 effet, les salissures, diluées dans un film uniforme de

SiO₂ du fait du caractère hydrophile de ce dernier, sont plus aisément détruites par TiO₂.

La couche à base de dioxyde de titane est constituée par du TiO₂ seul ou par du TiO₂ dopé par au
5 moins un dopant choisi notamment parmi N ; les cations pentavalents tels que Nb, Ta, V ; Fe ; et Zr. Cette couche à base de TiO₂ peut avoir été déposée par un procédé sol-gel, ou par un procédé de pyrolyse notamment en phase gazeuse, ou par pulvérisation cathodique, à température
10 ambiante, sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, avec utilisation d'une cible métallique ou TiO_x avec $x < 2$ et d'une atmosphère oxydante, ou avec utilisation d'une cible TiO₂ et d'une atmosphère inerte, le TiO₂ produit par la pulvérisation
15 cathodique pouvant avoir été ensuite soumis à un traitement thermique afin de se présenter à l'état cristallisé sous une forme photocatalytiquement active.

La couche mince à teneur en silicium et en oxygène a en particulier été déposée par pulvérisation
20 cathodique, à température ambiante, sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, avec utilisation d'une cible de Si dopé Al (8% atomique) sous atmosphère Ar + O₂ à une pression de 0,2 Pa.

La structure selon la présente invention peut
25 comporter, immédiatement au-dessous de la couche à base de TiO₂, une sous-couche présentant une structure cristallographique ayant permis une assistance à la cristallisation par croissance hétéroépitaxiale dans la forme anatase de la couche supérieure à base de TiO₂,
30 notamment constituée de ATiO₃, A désignant le baryum ou le strontium. L'épaisseur de cette sous-couche n'est pas critique ; elle peut par exemple être comprise entre 10 nm et 100 nm.

Le substrat est constitué par exemple par une
35 plaque, plane ou à faces courbes ou cintrées, de verre monolithique ou feuilleté, de matériau vitrocéramique ou

d'une matière thermoplastique dure, telle que le polycarbonate, ou encore par des fibres de verre ou de vitrocéramique, lesdites plaques ou lesdites fibres ayant, le cas échéant, reçu au moins une autre couche fonctionnelle, avant l'application de la couche à base de TiO_2 ou d'une couche d'assistance à la cristallisation par croissance hétéroépitaxiale de cette dernière. (Dans le cas de plus d'une couche, on peut parler également d'empilement ou de couches).

10 Les applications des plaques ont été évoquées ci-dessus. Quant aux fibres, on peut citer leur application à la filtration de l'air ou de l'eau, ainsi que des applications bactéricides.

La ou les autres couches fonctionnelles sont
15 choisies parmi les couches à fonctionnalité optique, les couches de contrôle thermique, les couches conductrices, ainsi que, dans le cas où le substrat est en verre ou en matériau vitrocéramique, les couches faisant barrière à la migration des alcalins du verre ou du matériau
20 vitrocéramique.

Les couches à fonctionnalité optique sont notamment des couches anti-reflet, de filtration de rayonnement lumineux, de coloration, diffusante, etc.. On peut citer les couches de SiO_2 , Si_3N_4 , TiO_2 , SnO_2 , ZnO .

25 Les couches de contrôle thermique sont notamment les couches de contrôle solaire, ou les couches dites bas-émissives.

Les couches conductrices sont notamment les couches chauffantes, d'antenne ou anti-statiques, parmi ces
30 couches, on peut compter les réseaux de fils conducteurs.

Dans le cas où le substrat est en verre ou matériau vitrocéramique, au moins une couche fonctionnelle faisant barrière à la migration des alcalins du verre ou du matériau vitrocéramique peut être disposée au-dessous de la
35 couche à propriété photocatalytique ou au-dessous de la sous-couche d'assistance à la cristallisation de celle-ci,

si une telle sous-couche est prévue. Les autres couches fonctionnelles (à fonctionnalité optique, de contrôle thermique, couches conductrices) lorsqu'elles sont présentes se trouvent au-dessus de la ou des couches
5 barrière.

La migration des alcalins est susceptible de résulter de l'application de températures excédant 600°C. De telles couches formant barrière aux alcalins pendant des traitements thermiques ultérieurs sont connues, et on peut
10 citer les couches de SiO_2 , SiOC , SiO_xN_y , Si_3N_4 , d'épaisseur par exemple d'au moins 5 ou 10 nm, dans de nombreux cas d'au moins 50 nm, comme décrit dans la demande internationale PCT WO 02/24971.

A titre d'exemple, on peut mentionner les
15 substrats en verre ou en matériau vitrocéramique, notamment de type plaques, ayant reçu une couche faisant barrière à la migration des alcalins du verre ou du matériau vitrocéramique, puis une mono-, bi- ou tricouche à fonctionnalité optique.

20 La présente invention a également pour objet un procédé de fabrication d'une structure telle que définie ci-dessus, caractérisé par le fait que l'on dépose sur un substrat de verre ou de matériau vitrocéramique ou de matière plastique dure de type polycarbonate, de type
25 plaque, ou sur des fibres de verre ou de vitrocéramique, une couche de TiO_2 éventuellement dopé que l'on soumet à un traitement thermique pour lui conférer une propriété photocatalytique dans le cas où celle-ci n'est pas apportée par les conditions utilisées pour son dépôt, puis que l'on
30 dépose sur ladite couche à propriété photocatalytique une couche mince à teneur en silicium et en oxygène telle que définie ci-dessus.

En particulier, on effectue successivement le dépôt d'une couche de TiO_2 et celui de la couche mince à
35 teneur en silicium et en oxygène à température ambiante, par pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant

assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, dans la même enceinte, les conditions étant les suivantes :

- pour le dépôt de la couche à base de TiO_2 , alimentation en mode à courant continu ou en courant alternatif sous une pression de 1-3 mbar, et sous atmosphère d'oxygène + gaz inerte (argon), à partir d'une cible de Ti ou TiO_x , $x = 1,5$ à 2 ;
- pour le dépôt de la couche à teneur en silicium et en oxygène, une alimentation en mode à courant alternatif sous une pression de 0,1 à 1 Pa et une atmosphère Ar + O_2 à partir d'une cible à forte teneur en silicium, le dépôt de la couche de TiO_2 étant éventuellement précédé par le dépôt d'une sous-couche d'assistance à la cristallisation par croissance épitaxiale dans la forme anatase de la couche de TiO_2 .

Les conditions d'un dépôt d'une couche à teneur en silicium et en oxygène qui n'est pas poreuse sont connues de l'homme du métier, étant notamment des conditions de basse pression et de forte puissance (diagramme de Thornton).

Dans le cas où l'on réalise le revêtement d'un substrat en verre ou en matériau vitrocéramique, on peut prévoir qu'avant l'application de la couche de TiO_2 ou de la sous-couche associée à celle-ci, on dépose sur le substrat au moins une couche formant barrière à la migration des alcalins présents dans le verre ou le matériau vitrocéramique, un recuit ou une trempe pouvant alors être effectué après le dépôt de la couche de TiO_2 et de la couche mince à base de silicium qui la recouvre à une température comprise entre 250°C et 550°C, de préférence entre 350°C et 500°C pour le recuit, et à une température d'au moins 600°C pour la trempe.

On peut également prévoir selon l'invention qu'après l'application éventuelle d'au moins une couche formant barrière à la migration des alcalins et qu'avant l'application de la couche de TiO_2 ou de la sous-couche

associée à celle-ci, on dépose au moins une couche fonctionnelle choisie parmi les couches à fonctionnalité optique, les couches de contrôle thermique et les couches conductrices, lesdites couches fonctionnelles étant
5 avantageusement déposées par pulvérisation cathodique, sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions.

La présente invention porte également sur un vitrage simple ou multiple en particulier pour l'automobile
10 ou le bâtiment, comprenant sur au moins une face, une structure selon l'invention, telle que définie ci-dessus, ladite face étant notamment celle orientée vers l'extérieur, mais pouvant également être celle orientée vers l'intérieur.

15 Les faces de ces vitrages qui ne présentent pas la structure de la présente invention peuvent comporter au moins une autre couche fonctionnelle.

De tels vitrages trouvent leur application comme vitrage « auto-nettoyants », notamment anti-buée, anti-
20 condensation et anti-salissures, notamment vitrage pour le bâtiment du type double-vitrage, vitrage pour véhicule du type pare-brise, lunette arrière, vitres latérales d'automobile, rétroviseur, vitrage pour train, avion, bateau, vitrage utilitaire comme verre d'aquarium, vitrine,
25 serre, d'ameublement intérieur, de mobilier urbain (abribus, panneau publicitaire...), miroir, écran de système d'affichage du type ordinateur, télévision, téléphone, vitrage électrocommandable comme vitrage électrochrome, à cristaux liquides, électroluminescent, vitrage
30 photovoltaïque.

Les exemples suivants illustrent la présente invention sans toutefois en limiter la portée.

Exemples 1a et 1b (de l'invention) : Empilement
verre/SiO₂:Al/TiO₂/SiO₂:Al

- Sur une plaque de verre d'une épaisseur de 4 mm,
- 5 on a effectué le dépôt des couches successives suivantes :
- une sous-couche de SiO₂ dopé Al de 150 nm d'épaisseur ;
 - une couche de TiO₂ de 100 nm d'épaisseur (Exemple 1a) ou de 20 nm d'épaisseur (Exemple 1b) ; et
 - 10 - une sur-couche de SiO₂ dopé Al de 2 nm d'épaisseur.

La sous-couche de SiO₂:Al est déposée à partir d'une cible Si:Al (8 at% d'aluminium) avec une puissance de 2000W, avec les débits gazeux suivants : 15 sccm Ar et 15 sccm O₂ et sous une pression de 2×10^{-3} mbar.

- 15 La couche de TiO₂ est déposée à partir d'une cible TiO_x avec une puissance de 2000W, avec les débits gazeux suivants : 200 sccm Ar et 2 sccm O₂ et sous une pression de 23×10^{-3} mbar.

- La surcouche de SiO₂:Al est déposée à partir
- 20 d'une cible Si:Al (8 at% Al) avec une puissance de 1000W, avec les débits gazeux suivants : 15 sccm Ar et 15 sccm O₂ et sous une pression de 2×10^{-3} mbar.

Exemples 2a et 2b (comparatifs) :

- 25 Empilement verre/SiO₂:Al/TiO₂

On a fabriqué les mêmes empilements qu'aux Exemples 1a et 1b, excepté que la sur-couche de SiO₂:Al a été omise.

- 30 Exemple 3 (comparatif) :

Empilement verre/SiO₂:Al/TiO₂/Si₃N₄:Al

- On a fabriqué le même empilement qu'à l'Exemple 1a, excepté qu'à la place de la surcouche de SiO₂:Al, on a
- 35 déposé une surcouche de Si₃N₄:Al d'une épaisseur également de 2 nm à partir d'une cible Si:Al (8 at%Al) avec une

puissance de 1000W, avec les débits gazeux suivants : 18 sccm Ar et 12 sccm N₂ et sous une pression de 2×10^{-3} mbar.

Exemple 4 : Tenue au test Opel

5

On a observé une forte amélioration de la tenue au test Opel (frottement à sec de la surface de l'empilement à l'aide d'un tampon de feutre) lorsque l'on passe de l'empilement de l'Exemple 2a à l'empilement de l'Exemple 1a.

10

Aucun changement n'est observé lorsque l'on passe de l'empilement de l'Exemple 2a à l'empilement de l'Exemple 3.

Par ailleurs, avant et après le test Opel ci-dessus, on a évalué l'activité photocatalytique de la couche de TiO₂ de chacun des empilements des Exemples 1a, 2a et 3, selon le test de photodégradation de l'acide stéarique suivi par transmission infrarouge, décrit dans la demande internationale PCT WO 00/75087.

20

Les résultats sont rassemblés dans le Tableau I. Dans ce tableau figurent également la variation colorimétrique en réflexion côté couche due au test Opel (E), le flou induit par le test Opel, et l'observation de la couche quant à sa délamination après le test Opel.

25

TABLEAU I

Exemple	TAS (cm ⁻¹ .min ⁻¹))E	Flou (%)	Délami-nation
	Avant test Opel	Après test Opel			
1a (invention)	59 x 10 ⁻³	41 x 10 ⁻³	2,0	0,5	non
2a (comparatif)	54 x 10 ⁻³	25 x 10 ⁻³	9,3	9,3	oui
3 (comparatif)	40 x 10 ⁻³	15 x 10 ⁻³	10,0	12	oui

EXEMPLE 5 : Test Taber

On a observé une amélioration de la tenue au test Taber (tenue à l'abrasion = résistance au passage d'une meule abrasive) lorsque l'on passe de l'empilement de l'Exemple 2b à l'empilement de l'Exemple 1b.

La couche de l'Exemple 2b est délaminee après 500 tours au test Taber. Pour l'empilement de l'Exemple 1b, on observe 0,8% de flou après 200 tours au test Taber et 2% de flou après 500 tours au test Taber.

EXEMPLE 6 : Test BSN

On a observé une amélioration de la tenue au test BSN (brouillard salin neutre) lorsque l'on passe de l'empilement de l'Exemple 2a à l'empilement de l'Exemple 1a.

REVENDICATIONS

5 1 - Structure comprenant un substrat portant, sur
au moins une partie de sa surface, une couche à propriété
photocatalytique, anti-salissures, à base de dioxyde de
titane (TiO_2), caractérisée par le fait que ladite couche à
propriété photocatalytique est revêtue par une couche mince
10 à teneur en silicium et en oxygène, à pouvoir couvrant, non
poreuse, apte à assurer une protection mécanique et
chimique de la couche photocatalytique sous-jacente en
maintenant l'activité photocatalytique de TiO_2 .

 2 - Structure selon la revendication 1,
15 caractérisée par le fait que ladite couche mince à teneur
en silicium et en oxygène est présente sous la forme d'un
film continu.

 3 - Structure selon l'une des revendications 1 et
2, caractérisée par le fait que ladite couche mince à
20 teneur en silicium et en oxygène se présente sous la forme
d'un film épousant les rugosités de surface de la couche à
propriété photocatalytique sous-jacente.

 4 - Structure selon l'une des revendications 1 à
3, caractérisée par le fait que la couche mince à teneur en
25 silicium et en oxygène est une couche d'au moins un composé
du silicium et de l'oxygène choisi parmi SiO_2 , SiOC , SiON ,
 SiO_x avec $x < 2$, et SiOCH .

 5 - Structure selon l'une des revendications 1 à
4, caractérisée par le fait que la couche mince à teneur en
30 silicium et en oxygène est une couche d'au moins un composé
du silicium et de l'oxygène auquel est associé au moins un
composé choisi parmi Al_2O_3 et ZrO_2 .

 6 - Structure selon la revendication 5,
caractérisée par le fait que le rapport atomique (Al et/ou
35 Zr)/Si n'est pas supérieur à 1.

 7 - Structure selon l'une des revendications 5 et
6, caractérisée par le fait que le rapport Al/Si est

compris entre 0,03 et 0,5, en particulier entre 0,05 et 0,1.

8 - Structure selon l'une des revendications 5 à 7, caractérisée par le fait que le rapport Zr/Si est
5 compris entre 0,05 et 0,4.

9 - Structure selon l'une des revendications 1 à 8, caractérisée par le fait que la couche mince à teneur en silicium et en oxygène a une épaisseur d'au plus 15 nm, notamment d'au plus 10 nm, et en particulier d'au plus 8
10 nm, étant de préférence d'au plus 5 nm ou environ 5 nm, en particulier de 2 à 3 nm.

10 - Structure selon l'une des revendications 1 à 9, caractérisée par le fait que la couche à base de dioxyde de titane est constituée par du TiO_2 seul ou par du TiO_2
15 dopé par au moins un dopant choisi notamment parmi N ; les cations pentavalents tels que Nb, Ta, V ; Fe ; et Zr.

11 - Structure selon l'une des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que la couche à base de TiO_2 a été déposée par un procédé sol-gel, ou par un procédé de
20 pyrolyse notamment en phase gazeuse, ou par pulvérisation cathodique, à température ambiante, sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, avec utilisation d'une cible métallique ou TiO_x avec $x < 2$ et d'une atmosphère oxydante, ou avec utilisation
25 d'une cible TiO_2 et d'une atmosphère inerte, le TiO_2 produit par la pulvérisation cathodique pouvant avoir été ensuite soumis à un traitement thermique afin de se présenter à l'état cristallisé sous une forme photocatalytiquement active.

30 12 - Structure selon l'une des revendications 1 à 11, caractérisée par le fait que la couche mince à teneur en silicium et en oxygène a été déposée par pulvérisation cathodique, à température ambiante, sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau
35 d'ions, avec utilisation d'une cible de Si dopé Al (8% atomique) sous atmosphère $\text{Ar} + \text{O}_2$ à une pression de 0,2 Pa.

13 - Structure selon l'une des revendications 1 à 12, caractérisée par le fait qu'elle comporte, immédiatement au-dessous de la couche à base de TiO_2 , une sous-couche présentant une structure cristallographique
5 ayant permis une assistance à la cristallisation par croissance hétéroépitaxiale dans la forme anatase de la couche supérieure à base de TiO_2 , notamment constituée de ATiO_3 , A désignant le baryum ou le strontium.

14 - Structure selon l'une des revendications 1 à 10 13, caractérisée par le fait que le substrat est constitué par une plaque, plane ou à faces courbes ou cintrées, de verre monolithique ou feuilleté, de matériau vitrocéramique ou d'une matière thermoplastique dure, telle que le polycarbonate, ou encore par des fibres de verre ou de
15 vitrocéramique, lesdites plaques ou lesdites fibres ayant, le cas échéant, reçu au moins une autre couche fonctionnelle, avant l'application de la couche à base de TiO_2 ou d'une couche d'assistance à la cristallisation par croissance hétéroépitaxiale de cette dernière.

20 15 - Structure selon la revendication 14, caractérisée par le fait que la ou les autres couches fonctionnelles sont choisies parmi les couches à fonctionnalité optique, les couches de contrôle thermique, les couches conductrices, ainsi que, dans le cas où le
25 substrat est en verre ou en matériau vitrocéramique, les couches faisant barrière à la migration des alcalins du verre ou du matériau vitrocéramique.

16 - Procédé de fabrication d'une structure telle que définie à l'une des revendications 1 à 15, caractérisé
30 par le fait que l'on dépose sur un substrat de verre ou de matériau vitrocéramique ou de matière plastique dure de type polycarbonate, de type plaque, ou sur des fibres de verre ou de vitrocéramique, une couche de TiO_2 éventuellement dopé que l'on soumet à un traitement
35 thermique pour lui conférer une propriété photocatalytique dans le cas où celle-ci n'est pas apportée par les

conditions utilisées pour son dépôt, puis que l'on dépose sur ladite couche à propriété photocatalytique une couche mince à teneur en silicium et en oxygène telle que définie à l'une des revendications 1 à 9.

5 17 - Procédé selon la revendication 16, caractérisé par le fait que l'on effectue successivement le dépôt d'une couche de TiO_2 et celui de la couche mince à teneur en silicium et en oxygène à température ambiante, par pulvérisation cathodique sous vide, le cas échéant
10 assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions, dans la même enceinte, les conditions étant les suivantes :

- pour le dépôt de la couche à base de TiO_2 , alimentation en mode à courant continu ou en courant alternatif sous une pression de 1-3 mbar, et sous
15 atmosphère d'oxygène + gaz inerte (argon), à partir d'une cible de Ti ou TiO_x , $x = 1,5$ à 2 ;
- pour le dépôt de la couche à teneur en silicium et en oxygène, une alimentation en mode à courant alternatif sous une pression de 0,1 à 1,0 Pa et une atmosphère Ar
20 + O_2 à partir d'une cible à forte teneur en silicium ;
le dépôt de la couche de TiO_2 étant éventuellement précédé par le dépôt d'une sous-couche d'assistance à la cristallisation par croissance épitaxiale dans la forme anatase de la couche de TiO_2 .

25 18 - Procédé selon l'une des revendications 16 et 17, dans lequel on réalise le revêtement d'un substrat en verre ou en matériau vitrocéramique, caractérisé par le fait qu'avant l'application de la couche de TiO_2 ou de la sous-couche associée à celle-ci, on dépose sur le substrat
30 au moins une couche formant barrière à la migration des alcalins présents dans le verre ou le matériau vitrocéramique, un recuit ou une trempe pouvant alors être effectué après le dépôt de la couche de TiO_2 et de la couche mince à base de silicium qui la recouvre à une
35 température comprise entre 250°C et 550°C, de préférence

entre 350°C et 500°C pour le recuit, et à une température d'au moins 600°C pour la trempe.

19 - Procédé selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé par le fait qu'après l'application éventuelle d'au moins une couche formant barrière à la migration des alcalins et qu'avant l'application de la couche de TiO₂ ou de la sous-couche associée à celle-ci, on dépose au moins une couche fonctionnelle choisie parmi les couches à fonctionnalité optique, les couches de contrôle thermique et les couches conductrices, lesdites couches fonctionnelles étant avantageusement déposées par pulvérisation cathodique, sous vide, le cas échéant assistée par champ magnétique et/ou faisceau d'ions.

20 - Vitrage simple ou multiple, en particulier, pour l'automobile ou le bâtiment, comprenant sur au moins une face respectivement, une structure telle que définie à l'une des revendications 1 à 15, ladite face étant notamment celle orientée vers l'extérieur, mais pouvant également être celle orientée vers l'intérieur.